

Dialog Search

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012626097 **Image available**

WPI Acc No: 1999-432201/199937

XRAM Acc No: C99-127568

Composition for resin used e.g. as plastic lenses of glasses, etc.

Patent Assignee: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC (MITN)

Inventor: AMAGAI A; MIZUNO K; TAKEUCHI M

Number of Countries: 027 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 936233	A2	19990818	EP 99102182	A	19990204	199937 B
• JP 11292950	A	19991026	JP 9931890	A	19990209	200002
US 6130307	A	20001010	US 99243506	A	19990201	200052

Priority Applications (No Type Date): JP 9828481 A 19980210

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 936233 A2 E 14 C08G-018/00

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 11292950 A 15 C08G-018/38

US 6130307 A C08G-018/38

Abstract (Basic): EP 936233 A2

NOVELTY - A novel sulfur containing compound is used in a composition for a resin to give excellent balance between a refractivity index and an Abbe number and a large impact resistance.

DETAILED DESCRIPTION - A composition for a resin comprises: (i) a compound having one or more structures of formula (I) in one molecule; and (ii) a compound having at least one selected from an isocyanate group and thioisocyanate group in one molecule. The ratio of (ii):(i) is 0.01-2.0.

R1=1-10C hydrocarbon;

R2=4=H atom or 1-10C hydrocarbon; and

X=S or P.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for: (a) a resin obtained by curing the above composition by polymerisation; and (b) an optical material obtained by curing the above composition by polymerisation.

USE - The composition is used for optical materials such as plastic lenses, prisms, optical fibers, substrates of information recording materials and filters, particularly as a material for plastic lenses of glasses.

ADVANTAGE - The obtained lens had a large impact resistance, showed excellent tint, tint performance, heat resistance and oxidation resistance. The lens not only had excellent optical properties and physical properties but also showed an excellent surface condition with little striae or surface deformation.

pp; 14 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Component: (i) is preferably of formula (II);

R5-10=H atom or 1-10C hydrocarbon group;

X=S or O excluding where both X=O, an average number of S is 50% or more of total number of S and O constituting the 3 member rings, preferably S;

m=1-6, and

n=0-4.

Title Terms: COMPOSITION; RESIN; PLASTIC; LENS; GLASSES

Derwent Class: A21; A89; P81

International Patent Class (Main): C08G-018/00; C08G-018/38

Dialog Search

International Patent Class (Additional): C08G-018/58; C08G-018/71;

C08G-018/77; C08G-059/30; G02B-001/04

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-G; A12-L02A; A12-L03

Polymer Indexing (PS):

<01>

- *001* 018; H0022 H0011; G1581 G1558 D01 F47 G2006-R F00 D11 D10 D23 D22
D32 D73 D42 D43 D50 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 F03;
G1843-R D01 F73 G1923 G1854 G1843 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D90;
P0055; P1525 F67 D01; S9999 S1070-R
- *002* 018; H0022 H0011; G1581 G1558 D01 F47 G2006-R F00 D11 D10 D23 D22
D32 D73 D42 D43 D50 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 F03;
G1967 D01 F66; P0055; P1525 F67 D01; S9999 S1070-R
- *003* 018; ND04; ND01; Q9999 Q8264-R; Q9999 Q8286-R Q8264; Q9999 Q8300
Q8286 Q8264; B9999 B4444 B4240; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747;
Q9999 Q8344 Q8264; Q9999 Q8924-R Q8855; Q9999 Q9450 Q8264; B9999
B4637 B4568; B9999 B4682 B4568; B9999 B4240-R; B9999 B5276-R; B9999
B5389 B5276; B9999 B5356 B5276
- *004* 018; G3225-R D01 D61 F16 7A D11 D10 D50 D93 Br; C999 C102 C000;
C999 C306; C999 C328
- *005* 018; D01 D11 D10 D50 D63 D84 F04 F89 F41; A999 A215
- *006* 018; R01090 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D93 F31 F30; A999 A497
A486
- *007* 018; G2551 G2540 D01 D11 D10 D19 D18 D24 D22 D33 D45 D50 D76 D77
F11 F31 F30 N- 5A D94; K9869 K9847 K9790; A999 A486-R

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-292950

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

C 0 8 G 18/38

C 0 8 G 18/38

Z

18/58

18/58

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-31890

(71) 出願人 000004466

(22) 出願日 平成11年(1999) 2 月 9 日

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

(31) 優先権主張番号 特願平10-28481

(72) 発明者 雨谷 章一

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦

(32) 優先日 平10(1998) 2 月10日

斯化学株式会社東京研究所内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 竹内 基晴

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦

斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 水野 勝之

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦

斯化学株式会社東京研究所内

(54) 【発明の名称】 樹脂用組成物

(57) 【要約】

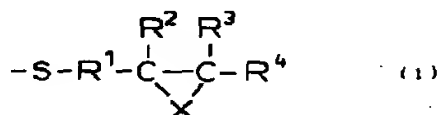
【課題】 良好な屈折率とアッペ数のバランスおよび高い耐衝撃性を有する樹脂用の含硫黄化合物からなる組成物を提供すること。

【解決手段】 エビスルフィド基および／またはエポキシ基を 1 分子中に 1 個以上有する化合物とイソシアネート基および／またはチオイソシアネート基を 1 分子中に 1 個以上有する化合物とからなる組成物。

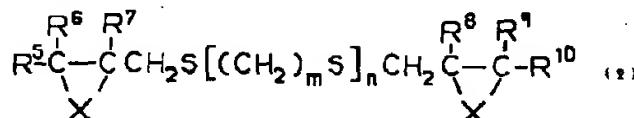
【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 下記(1)式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物と、

【化1】



(式中、 R^1 は炭素数1～10の炭化水素、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素を示す。XはSまたはOを示す。)



(式中、 $R^5 \sim R^{10}$ はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素を示す。XはSまたはOを示し、左右のXが同時にOであることはない。このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。mは1～6、nは0～4を示す。)

【請求項3】請求項1記載の組成物を重合硬化して得られる樹脂。

【請求項4】請求項1記載の組成物を重合硬化して得られる光学材料。

【請求項5】請求項1記載の組成物を重合硬化して樹脂を得る方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、フィルター等の光学材料、中でも、眼鏡用プラスチックレンズの原料として好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】プラスチック材料は軽量かつ韌性に富み、また染色が容易であることから、各種光学材料、特に眼鏡レンズに近年多用されている。光学材料、特に、眼鏡レンズに要求される性能は、低比重に加えるに、光学性能としては高屈折率と高アッペ数であり、物理的性能としては、高耐熱性、高強度である。高屈折率はレンズの薄肉化を可能とし、高アッペ数はレンズの色収差を低減し、高耐熱性、高強度は二次加工を容易にするとともに、安全性等の観点から重要である。従来技術における高屈折率を有する材料は、ポリチオール化合物とポリイソシアネート化合物との反応により得られるチオウレタン構造を有する熱硬化型光学材料(特公平4-58489号公報、特開平5-148340号公報)等に提案されている。さらには、エポキシ樹脂またはエビスルフィド樹脂を2官能以上の化合物と重合しレンズを得る技術も、特開平1-98615号公報、特開平3-81320号公報、国際公開wο8910575に提案されて

(b) イソシアネート基および/又はチオイソシアネート基を1分子あたり1個以上有する化合物とからなり、

(a) 化合物中のエビスルフィド基およびエポキシ基の総計の官能基数(I)に対する(b)化合物中のイソシアネート基およびチオイソシアネート基の総計の官能基数(II)の比[(II)/(I)]が0.01以上2.0以下である樹脂用組成物。

【請求項2】(a) 化合物が下記(2)式で表される請求項1記載の樹脂用組成物。

【化2】

いる。しかし、さらに高い屈折率が望ましいことは言うまでもない。一方、光学材料に要求されるもう一つの重要な性能として色収差が少ないことが挙げられる。色収差はアッペ数が高い程良好となるため高アッペ数材料が望まれる。すなわち、高屈折率と高アッペ数の同時実現も望まれている。しかしながら、一般に、アッペ数は屈折率の上昇に伴い低下する傾向を示し、従来技術の化合物を原料とするプラスチック材料では、屈折率1.50から1.55の場合アッペ数は約50から55が、屈折率1.60の場合40、屈折率1.66の場合31程度が限界であり、屈折率1.70以上を無理に実現しようとした場合、アッペ数は30程度以下となり実用に耐え得るものではなかった。さらに、従来、特にチオウレタン材料等の場合、高屈折率発現のためには原料硫黄化合物の分子量が大となり、このため架橋密度が低下し、高アッペ数発現のためにはアルキル基含有量が増加し、このため原料化合物を構成する分子の剛直性が低下し、結果として耐熱性低下等の支障をきたしている。つまり、従来技術により得られるエビスルフィド化合物、ポリチオール化合物とイソシアネート化合物による光学材料では、高屈折率化には限界があり、さらに、高屈折率化はアッペ数の低下をもたらすため、十分に高い屈折率とアッペ数のバランスが得られなかった。この問題を解決するために、本願発明者らは薄い肉厚および低い色収差を有する光学材料を可能とするエビスルフィド構造を有する新規な含硫黄化合物を見だし、先に特許出願を行った(特開平9-110979号、特開平9-71580号)。さらに、該含硫黄化合物を重合硬化させて得られる光学材料の耐酸化性および染色性を改良した樹脂組成物を見出し特許出願を行った(特願平9-104724号、特願平9-333120号)。しかしながら、これらの組成物から得られる光学材料の耐衝撃性に関しては十分には満足されるものではなかった。耐衝撃性が低いことは、ある程度の肉厚を確保する必要性が発生するため、高い屈折率により薄い肉厚の設計が可能となったの

にもかかわらず、薄肉化と軽量化の大きな障害となっていた。

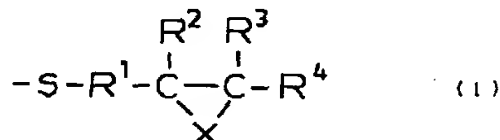
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来のエビスルフィド構造を有する含硫黄化合物を重合硬化して得られる樹脂の耐衝撃性が十分に満足の行くものでないことにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、(a) 下記(1)式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物と、

【化3】

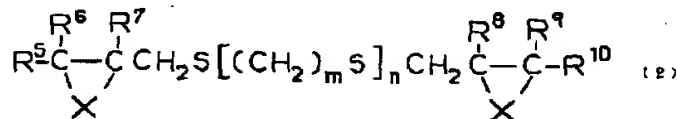


(式中、R¹ は炭素数1～10の炭化水素、R²、R³、R⁴ はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素を示す。XはSまたはOを示す。)

(b) イソシアネート基および/またはチオイソシアネート基を1分子あたり1個以上有する化合物とからなり、(a) 化合物中のエビスルフィド基およびエポキシ基の総計の官能基数(I)に対する(b) 化合物中のイ

ソシアネート基およびチオイソシアネート基の総計の官能基数(I I)の比[(I I)/(I)]が0.01以上2.0以下である樹脂用組成物を重合硬化して得られる樹脂により解決された。本発明においては、(a) 化合物中のエビスルフィド基およびエポキシ基の総計の官能基数(I)に対する(b) 化合物中のイソシアネート基およびチオイソシアネート基の総計の官能基数(I I)の比[(I I)/(I)]は、通常は0.01以上2.0以下であり、好ましくは0.05以上1.0以下である。(a) 化合物中のエビスルフィド基および/またはエポキシ基の総計のモル数に対する(b) 化合物中のイソシアネート基もしくはチオイソシアネート基の総計のモル比の範囲が2.0を超える場合、重合硬化して得られる光学材料の耐熱性が低下しさらには高い屈折率が発現しない。また、0.01より小さい場合本発明の目的である高い耐衝撃性が得られない。本発明の主旨の一つである高屈折率を発現するためには、(1) 式中のR¹ は好ましくはメチレンまたはエチレンであり、(1) 式中のR²、R³ およびR⁴ は好ましくは水素またはメチル基である。より好ましくはR¹ はメチレンであり、R²、R³ およびR⁴ は水素である。さらに、(1) 式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物の内、好ましくは下記(2)式で表される化合物である。

【化4】



(式中、R⁵～R¹⁰はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素を示す。XはSまたはOを示し、左右のXが同時にOであることはない。このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。mは1～6、nは0～4を示す。)

ここで、(2) 式中のR⁵～R¹⁰は、好ましくは水素またはメチル基であり、より好ましくは水素である。また、(1) 式および(2) 式中のXは、SまたはOであり、(2) 式中の、左右のXがOとなることなく、より好ましくは(1) 式および(2) 式中のXはSである。

【0005】本発明(a)の(1)式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物を例示するならば、

(1) 式で表される構造を1分子中に1個有する化合物の具体例としては、ビス(β-エビチオプロピルチオ)スルフィドおよび該化合物のエビスルフィド基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物等が挙げられ、(1) 式で表される構造を1分子中に2個以上有する化合物としては、

(A) (1) 式で表される構造が2個以上結合した鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物

(B) (1) 式で表される構造が2個以上結合した環状

脂肪族骨格を有する有機化合物

(C) (1) 式で表される構造が2個以上結合した芳香族骨格を有する有機化合物

以上の(A)、(B)、(C)の化合物があげられ、さらにこれらの化合物は、分子内に、スルフィド、エーテル、スルホン、ケトン、エステル等の結合を含んでもよい。

【0006】上記(A)の鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物は、直鎖または分岐状に分類されるが、いずれでもかまわない。また、これらの好ましい具体的例示としては、ビス(β-エビチオプロピルチオ)メタン、1, 2-ビス(β-エビチオプロピルチオ)エタン、1, 3-ビス(β-エビチオプロピルチオ)プロパン、1, 2-ビス(β-エビチオプロピルチオ)プロパン、1-(β-エビチオプロピルチオ)-2-(β-エビチオプロピルチオ)メチル)プロパン、1, 4-ビス(β-エビチオプロピルチオ)ブタン、1, 3-ビス(β-エビチオプロピルチオ)ブタン、1-(β-エビチオプロピルチオ)-3-(β-エビチオプロピルチオ)メチル)ブタン、1, 5-ビス(β-エビチオプロピルチオ)ペンタン、1-(β-エビチオプロピルチオ)-4-(β-エビチオプロピルチオ)メチル)ペンタン、1, 6-ビス

(β -エビチオプロビルチオ)ヘキサン、1-(β -エビチオプロビルチオ)-5-(β -エビチオプロビルチオメチル)ヘキサン、1-(β -エビチオプロビルチオ)-2-[(2- β -エビチオプロビルチオエチル)チオ]エタン、1-(β -エビチオプロビルチオ)-2-[(2-(2- β -エビチオプロビルチオエチル)チオエチル)チオ]エタン等の鎖状有機化合物等を、また、テトラキス(β -エビチオプロビルチオメチル)メタン、1,1,1-トリス(β -エビチオプロビルチオメチル)プロパン、1,5-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-2-(β -エビチオプロビルチオメチル)-3-チアペンタン、1,5-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-2,4-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3-チアペンタン、1-(β -エビチオプロビルチオ)-2,2-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-4-チアヘキサン、1,5,6-トリス(β -エビチオプロビルチオ)-4-(β -エビチオプロビルチオメチル)-3-チアヘキサン、1,8-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-4-(β -エビチオプロビルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-4,5-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-4,4-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-2,4,5-トリス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-2,5-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,9-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-5-(β -エビチオプロビルチオメチル)-5-[(2- β -エビチオプロビルチオエチル)チオメチル]-3,7-ジチアノナン、1,10-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-5,6-ビス[(2- β -エビチオプロビルチオエチル)チオ]-3,6,9-トリチアデカン、1,11-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-4,8-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン、1,11-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-5,7-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン、1,11-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-5,7-[(2- β -エビチオプロビルチオエチル)チオメチル]-3,6,9-トリチアウンデカン、1,11-ビス(β -エビチオプロビルチオ)-4,7-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン等の分岐状有機化合物およびこれらの化合物のエビスルフィド基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物等が挙げられる。

【0007】上記(B)の環状脂肪族骨格を有する有機化合物の好ましい具体的例示としては、1,3および

1,4-ビス(β -エビチオプロビルチオ)シクロヘキサン、1,3および1,4-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)シクロヘキサン、ビス[4-(β -エビチオプロビルチオ)シクロヘキシル]メタン、2,2-ビス[4-(β -エビチオプロビルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(β -エビチオプロビルチオ)シクロヘキシル]スルフィド、2,5-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)-1,4-ジチアン、2,5-ビス(β -エビチオプロビルチオエチルチオメチル)-1,4-ジチアン等の環状脂肪族有機化合物およびこれらの化合物のエビスルフィド基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物等が挙げられる。

【0008】上記(C)の芳香族骨格を有する有機化合物の好ましい具体的例示としては、1,3および1,4-ビス(β -エビチオプロビルチオ)ベンゼン、1,3および1,4-ビス(β -エビチオプロビルチオメチル)ベンゼン、ビス[4-(β -エビチオプロビルチオ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(β -エビチオプロビルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-(β -エビチオプロビルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(β -エビチオプロビルチオ)フェニル]スルフォン、4,4'-ビス(β -エビチオプロビルチオ)ビフェニル等の芳香族有機化合物およびこれらの化合物のエビスルフィド基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物等が挙げられる。しかしながら、これらに限定されるわけではなく、また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。上記記載の化合物の内、好ましくはビス(β -エビチオプロビル)スルフィドおよびビス(β -エビチオプロビルチオ)エタンであり、より好ましくはビス(β -エビチオプロビル)スルフィドである。

【0009】本発明の(b)化合物は、イソシアネート基および/またはチオイソシアネート基を1分子あたり1個以上有する化合物であるが、イソシアネート基を1分子あたり1個以上有する化合物としては、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、i s o -プロピルイソシアネート、n -ブチルイソシアネート、s e c -ブチルイソシアネート、t e r t -ブチルイソシアネート、ペンチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート等のモノイソシアネート類、ジエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、イソホレンジイソシアネート、2,6-ビス(イソシアナトメチル)デカヒドロナフタレン、リジントリイ

ソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルビフェニル、1, 1'-メチレンビス(4-イソシアナトベンゼン)、1, 1'-メチレンビス(3-メチル-4-イソシアナトベンゼン)、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス(2-イソシアナト-2-プロピル)ベンゼン、2, 6-ビス(イソシアナトメチル)ナフタレン等のポリイソシアネート類、これらのポリイソシアネート類のビュレット型反応による二量体、これらのポリイソシアネート類の環化三量体およびこれらのポリイソシアネート類とアルコールもしくはチオールの付加物等が挙げられる。(b)化合物であるチオイソシアネート基を1分子あたり1個以上有する化合物としては上記のイソシアネート基を1分子あたり1個以上有する化合物のイソシアネート基の全部をチオイソシアネート基に変えた化合物等を挙げることができる。(b)化合物であるイソシアネート基およびチオイソシアネート基を1分子あたり1個以上有する化合物としては上記のイソシアネート基を1分子あたり1個以上有する化合物のイソシアネート基の一部をチオイソシアネート基に変えた化合物等を挙げることができる。しかしながら、本発明の対象となる(b)化合物に関してはこれらに限定されるわけではなく、また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0010】本発明の組成物である(a)化合物と(b)化合物を、硬化触媒の存在下あるいは不存在下に、加熱重合し樹脂を製造することができる。好ましい方法は硬化触媒を使用する方法であり、硬化触媒はアミン類、フォスフィン類、第4級アンモニウム塩類、第4級ホスホニウム塩類、第3級スルホニウム塩類、第2級ヨードニウム塩類、鉍酸類、ルイス酸類、有機酸類、ケイ酸類、四フッ化ホウ酸等が使用される。具体例としては、

(1) エチルアミン、n-プロピルアミン、sec-プロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、i-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミステリルアミン、1, 2-ジメチルヘキシルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、アミノシクロペンタン、アミノシクロヘキサン、アミノノルボルネン、アミノメチル

シクロヘキサン、アミノベンゼン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、 α -フェニルエチルアミン、ナフチルアミン、フルフリルアミン等の1級アミン；エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ビス-(3-アミノプロピル)エーテル、1, 2-ビス-(3-アミノプロポキシ)エタン、1, 3-ビス-(3-アミノプロポキシ)-2, 2'-ジメチルプロパン、アミノエチルエタノールアミン、1, 2-, 1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、水添4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2-あるいは4-アミノピペリジン、2-あるいは4-アミノメチルピペリジン、2-あるいは4-アミノエチルピペリジン、N-アミノエチルピペリジン、N-アミノプロピルピペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、1, 4-ビスアミノプロピルピペラジン、o-, m-, あるいはp-フェニレンジアミン、2, 4-あるいは2, 6-トリレンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、m-アミノベンジルアミン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、m-, あるいはp-キシリレンジアミン、1, 5-あるいは2, 6-ナフタレンジアミン、ベンジジン、4, 4'-ビス(o-トルイジン)、ジアニシジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-(4, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-チオジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジトリルスルホン、メチレンビス(o-クロロアニリン)、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-アミノエチルピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン、1, 4-ビス(アミノエチルピペラジン)、1, 4-ビス(アミノプロピルピペラジン)、2, 6-ジアミノピリジン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)スルホン等の1級ポリアミン；ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n

ーベンチルアミン、ジ-3-ベンチルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、ピロリジン、ピペリジン、2-, 3-, 4-ピコリン、2, 4-, 2, 6-, 3, 5-ルベチジン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジナフチルアミン、ピロール、インドリン、インドール、モルホリン等の2級アミン; N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1, 1-ジ- (4-ピペリジル) メタン、1, 2-ジ- (4-ピペリジル) エタン、1, 3-ジ- (4-ピペリジル) プロパン、1, 4-ジ- (4-ピペリジル) ブタン、テトラメチルグアニジン等の2級ポリアミン; トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-i so-プロピルアミン、トリ-1, 2-ジメチルプロピルアミン、トリ-3-メトキシプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-i so-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-ベンチルアミン、トリ-3-ベンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-2-エチルヘキシルアミン、トリ-ドデシルアミン、トリ-ラウリルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、シクロヘキシルジエチルアミン、トリ-シクロヘキシルアミン、N, N'-ジメチルヘキシルアミン、N-メチルジヘキシルアミン、N, N'-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N, N'-ジエチルエタノールアミン、N, N'-ジメチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリベンジルアミン、N, N'-ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、N, N'-ジメチルアミノ-p-クレゾール、N, N'-ジメチルアミノメチルフェノール、2- (N, N'-ジメチルアミノメチル) フェノール、N, N'-ジメチルアニリン、N, N'-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、N

-メチルピペリジン、2- (2-ジメチルアミノエトキシ) -4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボルナン等の3級アミン; テトラメチルエチレンジアミン、ピラジン、N, N'-ジメチルピペラジン、N, N'-ビス((2-ヒドロキシ) プロピル) ピペラジン、ヘキサメチレンテトラミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンアミン、2-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N, N, N-トリス(3-ジメチルアミノプロピル) アミン、2, 4, 6-トリス(N, N'-ジメチルアミノメチル) フェノール、ヘプタメチルイソビグアニド等の3級ポリアミン; イミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、N-ブチルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、N-ウンデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、N- (2'-シアノエチル) -2-メチルイミダゾール、N- (2'-シアノエチル) -2-ウンデシルイミダゾール、N- (2'-シアノエチル) -2-フェニルイミダゾール、3, 3-ビス(2-エチル-4-メチルイミダゾリル) メタン、アルキルイミダゾールとイソシアヌール酸の付加物、アルキルイミダゾールとホルムアルデヒドの縮合物等の各種イミダゾール類; 1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等のアミジン類; 以上に代表されるアミン系化合物。

(2) (1) のアミン類と、鉍酸、ルイス酸、有機酸、ケイ酸、四フッ化ホウ酸等との塩。

(3) テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムアセテート、テトラ-n-ブチルアンモニウムフルオリド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヨウダイト、テトラ-n-ブチルアンモニウムアセテート、テトラ-n-ブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファイト、テトラ-n-ブチルアンモニウムハイドロゲンサルファイト、テトラ-n-ブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウムパラトルエンスルフォネート、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムプロマ

イド、テトラ-*n*-ヘキシルアンモニウムアセテート、テトラ-*n*-オクチルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-オクチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-オクチルアンモニウムアセテート、トリメチル-*n*-オクチルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイド、トリエチル-*n*-オクチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムブロマイド、トリ-*n*-ブチル-*n*-オクチルアンモニウムクロライド、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムフルオリド、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムクロライド、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムブロマイド、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムヨード、メチルトリフェニルアンモニウムクロライド、メチルトリフェニルアンモニウムブロマイド、エチルトリフェニルアンモニウムクロライド、エチルトリフェニルアンモニウムブロマイド、*n*-ブチルトリフェニルアンモニウムクロライド、*n*-ブチルトリフェニルアンモニウムブロマイド、1-メチルピリジニウムブロマイド、1-エチルピリジニウムブロマイド、1-*n*-ブチルピリジニウムブロマイド、1-*n*-ヘキシルピリジニウムブロマイド、1-*n*-オクチルピリジニウムブロマイド、1-*n*-ドデシルピリジニウムブロマイド、1-*n*-フェニルピリジニウムブロマイド、1-メチルピコリニウムブロマイド、1-エチルピコリニウムブロマイド、1-*n*-ブチルピコリニウムブロマイド、1-*n*-ヘキシルピコリニウムブロマイド、1-*n*-オクチルピコリニウムブロマイド、1-*n*-ドデシルピコリニウムブロマイド、1-*n*-フェニルピコリニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩。

(4) テトラメチルホスホニウムクロライド、テトラメチルホスホニウムブロマイド、テトラエチルホスホニウムクロライド、テトラエチルホスホニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムヨード、テトラ-*n*-ヘキシルホスホニウムブロマイド、テトラ-*n*-オクチルホスホニウムブロマイド、メチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、メチルトリフェニルホスホニウムヨード、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムヨード、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムヨード、*n*-ヘキシルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-オクチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、テトラキスヒドロキシメチルホスホニウムクロライド、テトラキスヒドロキシメチルホスホニウムブロマイド、テトラキスヒドロキシエチルホスホニウムクロライド、テトラキスヒドロキシブチルホスホニウムクロ

ライド等のホスホニウム塩。

(5) トリメチルスルホニウムブロマイド、トリエチルスルホニウムブロマイド、トリ-*n*-ブチルスルホニウムクロライド、トリ-*n*-ブチルスルホニウムブロマイド、トリ-*n*-ブチルスルホニウムヨード、トリ-*n*-ブチルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリ-*n*-ヘキシルスルホニウムブロマイド、トリ-*n*-オクチルスルホニウムブロマイド、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリフェニルスルホニウムブロマイド、トリフェニルスルホニウムヨード等のスルホニウム塩。

(6) ジフェニルヨードニウムクロライド、ジフェニルヨードニウムブロマイド、ジフェニルヨードニウムヨード等のヨードニウム塩。

(7) (1) のアミン類とボランおよび三フッ化ホウ素とのコンプレックス。

(8) トリメチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリ-*i*so-プロピルフォスフィン、トリ-*n*-ブチルフォスフィン、トリ-*n*-ヘキシルフォスフィン、トリ-*n*-オクチルフォスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルフォスフィン、トリベンジルホスフィン、トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(ジエチルアミノ)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、ジメチルフェニルフォスフィン、ジエチルフェニルフォスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、エチルジフェニルフォスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、クロロジフェニルフォスフィン等のフォスフィン類。

(9) 塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、炭酸等の鉱酸類およびこれらの半エステル類。

(10) 3フッ化硼素、3フッ化硼素のエーテラート等に代表されるルイス酸類。

(11) 有機酸類およびこれらの半エステル類。

(12) ケイ酸、四フッ化ホウ酸。

(13) ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジクロリドおよびトリブチルスズジクロリド等のスズ化合物。等である。これらのなかで硬化物の着色が少なく好ましいものは、1級モノアミン、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、第4級アンモニウム塩類、第4級ホスホニウム塩類、第3級スルホニウム塩類、第2級ヨードニウム塩類、フォスフィン、スズ化合物であり、より好ましいものは、エビスルフィド基と反応し得る基を1個以下有する化合物である、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、第4級アンモニウム塩類、フォスフィン類である。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。以上の硬化触媒は、(1)式で表される構造を1分子中に1個

以上有する化合物1モルに対して通常0.0001モルから1.0モル使用するが、好ましくは、0.0001モルから0.5モル、より好ましくは、0.0001モルから0.1モル未満、最も好ましくは、0.0001モルから0.05モル使用する。硬化触媒の量が1.0モルより多いと硬化物の屈折率、耐熱性が低下し、着色する。また、0.0001モルより少ないと十分に硬化せず耐熱性が不十分となる。

【0011】本発明の組成物を重合硬化した材料にさらに耐酸化性および強度を改良させるために、SH基を1個以上有する化合物を単独もしくは公知の酸化防止剤と併用して使用することも可能である。ここで言うSH基を1個以上有する化合物とは、メルカプタン類、チオフェノール類、および、ビニル、芳香族ビニル、メタクリル、アクリル、アリル等の不飽和基を有するメルカプタン類、チオフェノール類等があげられる。より具体的には、メルカプタン類としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、n-プロピルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、アリルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-デシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、tert-ブチルメルカプタン、tert-ノニルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ベンジルメルカプタン、4-クロロベンジルメルカプタン、メチルチオグリコーレート、エチルチオグリコーレート、n-ブチルチオグリコーレート、n-オクチルチオグリコーレート、メチル(3-メルカプトプロピオネート)、エチル(3-メルカプトプロピオネート)、3-メトキシブチル(3-メルカプトプロピオネート)、n-ブチル(3-メルカプトプロピオネート)、2-エチルヘキシル(3-メルカプトプロピオネート)、n-オクチル(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロパノール、2-メルカプトプロパノール、2-ヒドロキシプロピルメルカプタン、2-フェニル-2-メルカプトエタノール、2-フェニル-2-ヒドロキシエチルメルカプタン、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、2-メルカプト-1, 3-プロパンジオール等のモノメルカプタン類；メタンジオール、1, 2-ジメルカプトエタン、1, 2-ジメルカプトプロパン、2, 2-ジメルカプトプロパン、1, 3-ジメルカプトプロパン、1, 2, 3-トリメルカプトプロパン、1, 4-ジメルカプトブタン、1, 6-ジメルカプトヘキサン、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1, 5-ジメルカプト-3-オキサペンタン、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジチオール、3, 4-ジメ

キシブタン-1, 2-ジチオール、2-メルカプトメチル-1, 3-ジメルカプトプロパン、2-メルカプトメチル-1, 4-ジメルカプトブタン、2-(2-メルカプトエチルチオ)-1, 3-ジメルカプトプロパン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトプロパン、1, 1, 1-トリス(メルカプトメチル)プロパン、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2-メルカプトアセテート)、1, 4-ブタンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 1-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 4-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 3-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 2-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 4-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、2, 5-ビス(メルカプトメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(2-メルカプトエチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(メルカプトメチル)-1-チアン、2, 5-ビス(2-メルカプトエチル)-1-チアン、1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、ビス(4-メルカプトフェニル)スルフィド、ビス(4-メルカプトフェニル)エーテル、2, 2-ビス(4-メルカプトフェニル)プロパン、ビス(4-メルカプトメチルフェニル)スルフィド、ビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテル、2, 2-ビス(4-メルカプトメチルフェニル)プロパン、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3, 4-チオフェンジチオール、1, 2-ジメルカプト-3-プロパノール、1, 3-ジメルカプト-2-プロパノール、グリセリルジチオグリコーレート等のポリメルカプタン類をあげることができる。チオフェノール類としては、チオフェノール、4-tert-ブチルチオフェノール、2-メチルチオフェノール、3-メチルチオフェノール、4-メチルチオフェノール、1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、2-ヒドロキシチオフェノール、3-ヒドロキシチオフェノール、4-ヒドロキシチオフェノール等のチオフェノール類をあげることができる。また、不飽和基を有するメルカプタン類、チオフェノール類を以下に具体的に示す。不飽和基を有するメルカプタン類としては、アリルメルカプタン、2-ビニルベンジルメルカプタン、3-ビニルベンジルメルカプタン、4-ビニルベンジルメルカプタン等があげられる。不飽和基を

有するチオフェノール類としては、2-ビニルチオフェノール、3-ビニルチオフェノール、4-ビニルチオフェノール等をあげることができる。これらは、単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわず、本発明の組成物100重量部に対して0.001~80重量部使用可能である。

【0012】さらに本発明の組成物を重合硬化した材料の染色性を向上せしめるために、染色性向上成分として、カルボン酸、メルカプトカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミド、1,3-ジケトン、1,3-ジカルボン酸、3-ケトカルボン酸およびそのエステル類、不飽和基を有する化合物と併用して使用することも可能である。より具体的には、カルボン酸類としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、メチルメルカプトプロピオネート、蓚酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、o-トルイル酸、m-トルイル酸、p-トルイル酸、2-メトキシ安息香酸、3-メトキシ安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸等をあげることができる。メルカプトカルボン酸類としては、チオグリコール酸、2-チオプロピオン酸、3-チオプロピオン酸、チオ乳酸、メルカプトコハク酸、チオリンゴ酸、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン、2-メルカプト安息香酸、2-メルカプトニコチン酸、3,3-ジチオイソ酪酸、ジチオグリコール酸、ジチオプロピオン酸等をあげることができる。ヒドロキシカルボン酸類としては、ヒドロキシ酢酸、 α -ヒドロキシプロピオン酸、 β -ヒドロキシプロピオン酸、 α -ヒドロキシ酪酸、 β -ヒドロキシ酪酸、 γ -ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸等があげられるアミド類としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、フタルアミド、イソフタルアミド、テレフタルアミド、ベンズアミド、トルアミド、4-ヒドロキシベンズアミド、3-ヒドロキシベンズアミド等をあげることができる。1,3-ジケトン類としては、アセチルアセトン、シクロヘキサン-1,3,5-トリオン等があげられる。1,3-ジカルボン酸およびそのエステル類としては、マロン酸、2-メチルマロン酸等およびそれらのモノ、ジエステル類があげられる。3-ケトカルボン酸およびそのエステル類としては、アセト酢酸およびそのエステル類等があげられる。また、不飽和基を有する化合物として、アルコール類、フェノール類、メルカプタン類、チオフェノール類、メルカプトアルコール類、カルボン酸類、アミド類を以下に具体的に示す。不飽和基を有するアルコール類としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロ

キシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、1,3-ジメタクリロキシ-2-プロパノール、1,3-ジアクリロキシ-2-プロパノール、1-アクリロキシ-3-メタクリロキシ-2-プロパノール、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ビス(2,2,2-トリメチロールエチル)エーテルのペンタメタクリレート、ビス(2,2,2-トリメチロールエチル)エーテルのペンタアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、アリルアルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、シナミルアルコール、4-ビニルベンジルアルコール、3-ビニルベンジルアルコール、2-(4-ビニルベンジルチオ)エタノール、2-(3-ビニルベンジルチオ)エタノール、1,3-ビス(4-ビニルベンジルチオ)-2-プロパノール、1,3-ビス(3-ビニルベンジルチオ)-2-プロパノール、2,3-ビス(4-ビニルベンジルチオ)-1-プロパノール、2,3-ビス(3-ビニルベンジルチオ)-1-プロパノール、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートビス(アクリレート)、2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートビス(メタクリレート)、2-ヒドロキシエチルシアヌレートビス(アクリレート)、2-ヒドロキシエチルシアヌレートビス(メタクリレート)、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、プロパギルアルコール等のモノヒドロキシ化合物；ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートモノ(アクリレート)、2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートモノ(メタクリレート)、2-ヒドロキシエチルシアヌレートモノ(アクリレート)、2-ヒドロキシエチルシアヌレートモノ(メタクリレート)、等のポリヒドロキシ化合物、また、2,2-ビス〔4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロポキシ)フェニル〕プロパン等の後述するエポキシ化合物とアクリル酸またはメタクリル酸の付加反応で生成する不飽和ポリヒドロキシ化合物等をあげることができる。不飽和基を有するフェノール類としては、2-ビニルフェノール、3-ビニルフェノール、4-ビニルフェノール等をあげることができる。不飽和基を有するメルカプトアルコール類としては、2-(4-ビニルベンジルチオ)-2-メルカプトエタノール、2-(3-ビニルベンジルチオ)-2-メルカプトエタノール、等をあげることができる。不飽和基を有するカルボン酸類としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレ-

ト、マレイン酸、フマル酸、フタル酸モノアリルエステル、ケイ皮酸等をあげることができる。不飽和基を有するアミド類としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸類のアミド、N-ビニルホルムアミド等をあげることができる。耐熱性の観点から、好ましい化合物はメルカプトアルコール類、ヒドロキシチオフェノール類、不飽和基を有するアルコール類である。これらは、単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわず、本発明の組成物100重量部に対して0.001~40重量部使用可能である。

【0013】また、本発明の樹脂は前述の坑酸化成分と染色性向上成分の他に、(a)化合物中のエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物、あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、これらの単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、さらには、エビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個以上有する化合物と硬化重合して製造することもできる。

(a)化合物中のエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物としては、エポキシ化合物、公知のエビスルフィド化合物、多価カルボン酸無水物等が挙げられる。一方、エビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物としては、メタクリル、アクリル、アリル、ビニル、芳香族ビニル等の不飽和基を有するエポキシ化合物、エビスルフィド化合物、カルボン酸無水物等が挙げられる。単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物としては、メタクリル、アクリル、アリル、ビニル、芳香族ビニル等の不飽和基を有する化合物が挙げられる。以下にエビスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物の具体例を示す。

【0014】エポキシ化合物の具体例としては、ヒドロキノ、カテコール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホン、ビスフェノールエーテル、ビスフェノールスルフィド、ビスフェノールスルフィド、ハロゲン化ビスフェノールA、ノボラック樹脂等の多価フェノール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるフェノール系エポキシ化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-アロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトール、1,3-および1,4-シクロヘキサンジオール、1,3-および1,4-シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェ

ノールA、ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物、ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物等の多価アルコール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるアルコール系エポキシ化合物；アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソ、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘット酸、ナジック酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の多価カルボン酸化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるグリシジルエステル系エポキシ化合物；エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノブタン、1,3-ジアミノブタン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、ビス-(3-アミノプロピル)エーテル、1,2-ビス-(3-アミノプロポキシ)エタン、1,3-ビス-(3-アミノプロポキシ)-2,2'-ジメチルプロパン、1,2-、1,3-または1,4-ビスアミノシクロヘキサン、1,3-または1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,3-または1,4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1,3-または1,4-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、水添4,4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、1,4-ビスアミノプロピルピペラジン、m-またはp-フェニレンジアミン、2,4-または2,6-トリレンジアミン、m-またはp-キシリレンジアミン、1,5-または2,6-ナフタレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-(4,4'-ジアミノジフェニル)プロパン等の一級ジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチル-1,2-ジアミノプロパン、N,N'-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N'-ジメチル-1,2-ジアミノブタン、N,N'-ジメチル-1,3-ジアミノブタン、N,N'-ジメチル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジメチル-1,5-ジアミノペンタン、N,N'-ジメチル-1,6-ジアミノヘキサン、N,N'-ジメチル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、N,N'-ジエチル-1,2-ジアミノプロパン、N,N'-ジエチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N'-ジエチル-1,2-ジアミノブタン、N,N'-ジエチル-1,3-ジアミノブタン、N,N'-ジエチル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジエチル-1,6-ジアミノヘキサン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2,5-または2,6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1,1-ジ-

(4-ビペリジル)-メタン、1, 2-ジ-(4-ビペリジル)-エタン、1, 3-ジ-(4-ビペリジル)-プロパン、1, 4-ジ-(4-ビペリジル)-ブタン等の二級ジアミンとエビハロヒドリンの縮合により製造されるアミン系エポキシ化合物；3, 4-エポキシシクロヘキシル-3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、ビニルシクロヘキサノジオキサイド、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-5, 5-スビロ-3, 4-エポキシシクロヘキサノ-メタ-ジオキサソ、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート等の脂環式エポキシ化合物；シクロペンタジエンエポキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、ビニルシクロヘキセンエポキシド等の不飽和化合物のエポキシ化により製造されるエポキシ化合物；上述の多価アルコール、フェノール化合物とジイソシアネートおよびグリシドール等から製造されるウレタン系エポキシ化合物等をあげることができる。

【0015】エビスルフィド化合物の具体例としては、以上のエポキシ化合物のエポキシ基の一部あるいは全てをエビスルフィド化して得られるエビスルフィド化合物をあげることができる。

【0016】多価カルボン酸無水物等の具体例としては上述のエポキシ化合物のところで説明したエビハロヒドリンと反応させる相手の原料として上述したものをあげることができる。

【0017】また、以下にエビスルフィド基および／またはエポキシ基と反応可能な官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物の代表的具体例を示す。不飽和基を有するエポキシ化合物としては、ビニルフェニルグリシジルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル等をあげることができる。不飽和基を有するエビスルフィド化合物としては上記の不飽和基を有するエポキシ化合物のエポキシ基をエビスルフィド化した化合物、例えば、ビニルフェニルチオグリシジルエーテル、ビニルベンジルチオグリシジルエーテル、チオグリシジルメタクリレート、チオグリシジルアクリレート、アリルチオグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【0018】単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物の具体例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-

-ヘキサノジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサノジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル〕プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ビス(2, 2, 2-トリメチロールエチル)エーテルのヘキサアクリレート、ビス(2, 2, 2-トリメチロールエチル)エーテルのヘキサメタクリレート等の1価以上のアルコールとアクリル酸、メタクリル酸のエステル構造を有する化合物；アリルスルフィド、ジアリルフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等のアリル化合物；アクロレイン、アクリロニトリル、ビニルスルフィド等のビニル化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、メチルビニルベンゼン、エチルビニルベンゼン、 α -クロロスチレン、クロロビニルベンゼン、ビニルベンジルクロライド、パラジビニルベンゼン、メタジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物等があげられる。

【0019】また、エビスルフィド基および／またはエポキシ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物の好ましい具体例としてはエポキシ基あるいはエビスルフィド基を1個有する化合物をあげることができる。より具体的には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、グリシドール等のモノエポキシ化合物類、酢酸、プロピオン酸、安息香酸等のモノカルボン酸のグリシジルエステル類、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類あるいは、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド等のモノエビスルフィド化合物、上述のモノカルボン酸とチオグリシドール(1, 2-エビチオ-3-ヒドロキシプロパン)から誘導される構造を有するチオグリシジルエステル類、メチルチオグリシジルエーテル(1, 2-エビチオプロピルオキシメタン)、エチルチオグリシジルエーテル、プロピルチオグリシジルエーテル、ブチルチオグリシジルエーテル等のチオグリシジルエーテル類をあげることができる。これらの中でより好ましいものはエビスルフィド基を1個有する化合物である。

【0020】本発明の組成物の(a)化合物中のエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物とは、硬化重合触媒の存在下、硬化重合し製造することができる。硬化触媒は、前述のアミン類、ホスフィン類、酸類等が使用される。具体例としては、前述のものがここでも使用される。

【0021】さらに、不飽和基を有する化合物を使用する際には、重合促進剤として、ラジカル重合開始剤を使用する事は好ましい方法である。ラジカル重合開始剤とは、加熱あるいは紫外線や電子線によってラジカルを生成するものであれば良く、例えば、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネート、ジ-n-ブチルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオヘキサノエート、ter-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ter-ブチルパーオキシネオデカノエート、ter-ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、ter-ブチルパーオキシネオヘキサノエート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-ter-ブチルパーオキサイド等のパーオキサイド類；クメンヒドロパーオキサイド、ter-ブチルヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類；2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物等の公知の熱重合触媒、ベンゾフェノン、ベンゾインベンゾインメチルエーテル等の公知の光重合触媒が挙げられる。これらのなかで好ましいものは、パーオキサイド類、ヒドロパーオキサイド類、アゾ系化合物であり、より好ましいものは、パーオキサイド類、アゾ系化合物であり、最も好ましいものは、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェニル

アゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物である。またこれらは単独でも、混合しても使用することができる。ラジカル重合開始剤の配合量は、組成物の成分や硬化方法によって変化するので一概には決められないが、通常は組成物総量に対して0.01wt%~5.0wt%、好ましくは0.1wt%~2.0wt%の範囲である。

【0022】また、本発明の組成物を重合硬化して光学材料を得るに際して、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を加えて、得られる材料の実用性をより向上せしめることはもちろん可能である。また、本発明の組成物は重合中に型から剥がれやすい場合は、公知の外部および/または内部密着性改善剤を使用または添加して、得られる硬化材料と型の密着性を制御向上せしめることも必要である。ここに言う内部密着性改善剤とは、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物等を言い、本発明の組成物100重量部に対して0.0001~5重量部使用することができる。逆に、本発明の組成物が重合後に型から剥がれにくい場合は、公知の外部および/または内部離型剤を使用または添加して、得られる硬化材料の型からの離型性を向上せしめることも可能である。ここに言う内部離型剤とは、フッ素系ノニオン界面活性剤、シリコン系ノニオン界面活性剤、アルキル第4級アンモニウム塩、燐酸エステル、酸性燐酸エステル、オキシアルキレン型酸性燐酸エステル、酸性燐酸エステルのアルカリ金属塩、オキシアルキレン型酸性燐酸エステルのアルカリ金属塩、高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸エステル、パラフィン、ワックス、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸アルコール、ポリシロキサン類、脂肪酸アミンエチレンオキシド付加物等が挙げられる。

【0023】本発明の組成物を重合硬化して光学材料を得るに際し、原料となる、(a)化合物および(b)化合物さらには所望に応じて前述の抗酸化および強度改良成分、染色性向上成分、硬化触媒、不飽和基を有しエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な例えばグリシジルメタクリレート、チオグリシジルメタクリレート(グリシジルメタクリレートのエポキシ基をエビスルフィド化したもの)等を併用する場合、ラジカル重合開始剤、ラジカル重合可能な単量体、さらには、密着性改善剤、既述の抗酸化成分以外の酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤混合後、次の様にして重合硬化してレンズ等の光学材料とされる。即ち、混合後の原料をガラスや金属製の型に注入し、加熱によって重合硬化反応を進めた後、型から外し製造される。原料(a)化合

物、(b)化合物および副原料の抗酸化および強度改良成分、染色性向上成分、(a)化合物のエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、これらの単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、エビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物は、単独反応可能な場合は単独および/または反応可能な他の原料および/または副原料との組み合わせで、また、単独反応が不可能な場合は反応可能な他の原料および/または副原料との組み合わせで、その一部または全量を注型前に触媒の存在下または非存在下、攪拌下または非攪拌下で $-100\sim 160^{\circ}\text{C}$ で、 $0.1\sim 100$ 時間かけて予備的に反応せしめた後組成物を調製して注型を行う事も可能である。ここで言う単独反応可能とは、原料または副原料が単独反応が不可能な化合物のみからなる場合、または、単独反応が不可能でかつ互いに反応不可能な複数の成分より成る場合を言う。硬化時間は $0.1\sim 200$ 時間、通常 $1\sim 100$ 時間であり、硬化温度は $-10\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、通常 $-10\sim 140^{\circ}\text{C}$ である。重合は所定の重合温度で所定時間のホールド、 $0.1^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の昇温、 $0.1^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の降温およびこれらの組み合わせで行うことができる。また、硬化終了後、材料を 50 から 150°C の温度で 10 分から 5 時間程度アニール処理を行う事は、本発明の光学材料の歪を除くために好ましい処理である。さらに必要に応じて染色、ハードコート、反射防止、防曇性付与等の表面処理を行うことができる。本発明の組成物を重合硬化して光学材料を製造する方法は、さらに詳しく述べるならば以下の通りである。前述の様に、主原料および副原料を混合後、型に注入硬化して製造されるが、主原料である

(a)化合物および(b)化合物と所望により使用されるエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、エビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物、さらには所望に応じて使用される、抗酸化成分、硬化触媒、ラジカル重合開始剤、密着性改善剤、安定剤等は、全て同一容器内で同時に攪拌下に混合しても、各原料を段階的に添加混合しても、数成分を別々に混合後さらに同一容器内で再混合しても良い。各原料および副原料はいかなる順序で混合してもかまわない。混合にあたり、設定温度、これに要する時間等は基本的には各成分が十分に混合される条件であればよいが、過剰の温度、時間は各原料、添加剤間の好ましくない反応が起こり、さらには粘度の上昇を来し注型操作を困難にする等適当ではない。混合温度は -20°C から 100°C 程度

の範囲で行われるべきであり、好ましい温度範囲は -10°C から 50°C 、さらに好ましいのは、 -5°C から 30°C である。混合時間は、 1 分から 5 時間、好ましくは 5 分から 2 時間、さらに好ましくは 5 分から 30 分、最も好ましいのは 5 分から 15 分程度である。各原料、添加剤の混合前、混合時あるいは混合後に、減圧下に脱ガス操作を行う事は、後の中型重合硬化中の気泡発生を防止する点からは好ましい方法である。この時の減圧度は 0.1mmHg から 700mmHg 程度で行うが、好ましいのは 10mmHg から 300mmHg である。さらに、型に注入に際して、 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 程度の孔径のマイクロフィルター等で不純物等を濾過し除去することは本発明の光学材料の品質をさらに高める上からも好ましい。

【0024】

【発明の効果】本発明の組成物を重合硬化して得られる光学材料により、従来技術の化合物を原料とする限り困難であった十分に高い屈折率と良好なアッペ数のバランスを有する樹脂光学材料に、耐熱性と染色性と耐酸化性を損なわずに高い耐衝撃性を付与せしめる事が可能となった。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、得られた重合物の評価は以下の方法で行った。屈折率(nD)、アッペ数(ND)：アッペ屈折計を用い、 25°C で測定した。

耐衝撃性： 2.5mm 厚の平板に 127cm の高さより 10g の鉄球から落下させて、順次鉄球の重量を 10g ずつ増加させて破壊するまで試験を行った時、破壊時の鉄球の与えた衝撃エネルギー。

【0026】実施例1

(a)化合物としてビス(β -エピチオプロピル)スルフィド75重量部、(b)化合物としてメタキシリレンジイソシアネート20重量部、その他の成分としてn-ブチルチオグリコーレート5重量部の合計100重量部に触媒としてテトラブチルアンモニウムブロマイド0.5重量部、抗酸化剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.1重量部、紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.1重量部を混合し、室温で攪拌し均一液とした。ついで組成物をレンズ用モールドに注入し、オープン中で 10°C から 120°C まで22時間かけて昇温して重合硬化させ、レンズを製造した。得られたレンズは高い耐衝撃性を有し、良好な色調、染色性、耐熱性および耐酸化性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表1に示した。

【0027】実施例2～12

実施例1と同様の操作を、表に示す組成に変更し、組成物100重量部に対して表に示す触媒を使用する以外はこれを繰り返した。結果を表1に示す。どの場合も、得られたレンズは高い耐衝撃性を有し、良好な色調、染色性、耐熱性および耐酸化性を示し、また、優れた光学特性、物理特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。得られたレンズの諸特性を表に示した。

【0028】比較例1

実施例1と同様の操作を(a)化合物としてビス(β-エビチオプロピル)スルフィド100重量部を使用して行った。結果を表1に示す。(b)化合物を使用しなかったために耐衝撃性が低かった。

【0029】比較例2

実施例1と同様の操作を(a)化合物としてビス(β-エビチオプロピル)スルフィド95重量部、抗酸化成分としてn-ブチルチオグリコーレート5重量部を使用して行った。結果を表1に示す。(b)化合物を使用しなかったために耐衝撃性が低かった。

【0030】比較例3~4

表に示す組成で実施例1と同様の操作を行った。結果を表1に示す。(a)化合物と(b)化合物の割合が本発明の範囲外であったために耐衝撃性が低かった。

【0031】

【表1】

実施例	組成(重量部)				光学物性		耐衝撃性
	(A)	(B)	その他	触媒	nD	vD	
- 1	BES(75)	XDI(20)	BTG(5)	TBAB(1)	1.68	36	3.6
- 2	BES(75)	XDI(20)	BTG(5)	TBPB(0.2)	1.68	36	3.7
- 3	BES(80)	XDI(15)	BTG(5)	TBAB(1)	1.69	36	3.0
- 4	BES(75)	XDI(20)	BWES(5)	TBAB(1)	1.69	36	3.1
- 5	BES(50)	XDI(25)	BWES(25)	TBAB(1)	1.68	36	3.7
- 6	BES(30)	XDI(30)	BWES(40)	TBAB(1)	1.67	37	3.9
- 7	BES(75)	XDI(20)	BTG(5)	TBAB(0.5)	1.70	35	2.9
- 8	BES(75)	XDI(20)	BTG(5)	TBPB(0.1)	1.70	35	3.1
- 9	BES(75)	IPDI(20)	BTG(5)	TBAB(1)	1.66	39	3.5
- 10	BES(75)	IPDI(20)	BTG(5)	TBPB(1)	1.66	39	3.4
- 11	BES(80)	IPDI(15)	BTG(5)	TBAB(1)	1.67	38	2.8
- 12	BETE(80)	IPDI(15)	BTG(5)	TBAB(1)	1.66	39	3.3
比較例							
- 1	BES(100)	—	—	TBAB(1)	1.71	36	1.6
- 2	BES(95)	—	BTG(5)	TBAB(1)	1.70	36	1.5
- 3	BES(50)	XDI(45)	BTG(5)	TBAB(1)	1.65	36	1.8
- 4	BES(99)	XDI(1)	—	TBAB(1)	1.71	36	1.6

化合物略号

BES: ビス(β-エビチオプロピル)スルフィド

TBPB: テトラ(n-ブチル)ホスホニウムロミド

TBPB: テトラ(n-ブチル)ホスホニウムロミド

BETE: ビス(β-エビチオプロピル)エタン

XDI: メタキシレンジイソシアネート

XDTII: メタキシレンジイソシアネート

IPDI: イソホレンジイソシアネート

BTG: n-ブチルチオカリコレート

TBAB: テトラ(n-ブチル)アンモニウムロミド

TBPB: テトラ(n-ブチル)ホスホニウムロミド